

двойных сплавов. М., 1973. 4. Jeitschko W., Jordan A.G., Beck P.A. E-phases in ternary systems with transition metals and silicon or germanium // *Trans. Metallurg. Soc. AIME*. 1969. 245. № 2. P.335-339. 5. Оленыч Р.Р., Ярмолюк Я.П. Системы ниобий-железо, кобальт-германий / Львов. политехн. ин-т, Львов, 1984. Деп. в УкрНИИНТИ 29.01.85, № 186. 6. Оленыч Р.Р., Аксельруд Л.Г., Ярмолюк Я.П. Кристаллическая структура тернарных германидов RFe_6Ge_6 ($R=Sc, Ti, Zr, Hf, Nb$) и RCo_6Ge_6 ($R=Ti, Zr, Hf$) // Докл. АН УССР. Сер.А. 1981. № . С.87-91.

УДК 661.832 (088.8)

Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХТНР

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ТРИВАЛОСТІ ПРОЦЕСУ НА ПОКАЗНИКИ ЕКСТРАГУВАННЯ ХЛОРИДУ НАТРІЮ З ГАЛІТО-ЛАНГБЕЙНІТОВОГО ЗАЛИШКУ КАЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

© Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М., 2000

Вивчено екстрагування хлориду натрію з галіто-лангбейнітового залишку калійних виробництв. Показаний вплив температури і тривалості процесу на вихід і склад одержаного низькохлоридного продукту. Підбрані оптимальні умови процесу.

The extraction of sodium chloride from halite- and langbeinite-contained waste of potassium productions was studied. The effect of temperature and time of process on the yield and composition of chloride-poor product derived was shown. The optimal conditions of the process were selected.

За діючою схемою переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття утворюються великі обсяги галіто-лангбейнітового залишку (ГЛЗ), в який переходить понад 60 % від маси початкової руди. В даний час цей відхід не переробляється, а скидається у хвостосховища або використовується для закладання вироблених просторів калійних копалень. Середній мінеральний склад ГЛЗ такий (мас.%): галіт $NaCl$ 58-55; лангбейніт $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ 15-20; каїніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ 2-4; кізерит $MgSO_4 \cdot H_2O$ 6-7; полігаліт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 9-10; глинисті домішки 6-7 [1]. За умови вилучення з нього хлориду натрію продукт можна з успіхом використовувати як калійно-магнієве добриво пролонгованої дії, особливо ефективно на кислих та слабокислих ґрунтах, або подати на подальшу переробку з одержанням концентрованих калійних добрив (калімагнезії і сульфату калію). Відомо, що одними з найкращих екстрагентів хлориду натрію з твердих продуктів є водні розчини органічних речовин, які дають змогу селективно вилучити галіт із залишку при значно вищому порівняно з іншими розчинниками виході лангбейнітового концентрату. Окрім того, екстрагування галіту водою або водними сольовими розчинами

супроводжується частковим розчиненням сульфату кальцію з ГЛЗ. Це, в свою чергу, викликає інтенсивну інкрустацію поверхонь випарних апаратів при подальшому випарюванні одержаних галітових розчинів. Очищення випарних апаратів від гіпсу зв'язане із значними технологічними труднощами. У водно-органічному середовищі сульфат кальцію практично нерозчинний, що повністю усуває утворення накипу на теплообмінних трубках випарних апаратів.

Нами розробляється процес екстрагування галіту з ГЛЗ за допомогою водного розчину хлориду моноетаноламіну, одержаного нейтралізацією водного розчину моноетаноламіну (МЕА) хлоридною кислотою (36.2 %-ю) до рН = 7,0. На підставі попередніх досліджень була визначена оптимальна концентрація МЕА у вихідному розчиннику, яка для одержання низькохлоридного продукту повинна становити 30...40 мас.%. У дослідях використовували ГЛЗ Калуського ВАТ "Оріана" такого складу (мас.%): K^+ 5,93; Mg^{2+} 5,87; Ca^{2+} 0,07; Na^+ 16,18; Cl^- 26,53; SO_4^{2-} 30,03; глинисті домішки 3,79; H_2O 10,97. Попередньо ГЛЗ розмелювали в кульовому млині і класифікували на ситах. Використовували фракцію – 1 мм. Процес екстрагування здійснювали в термостатованому, оснащеному дволопатевою мішалкою реакторі, геометричні симплекси якого відповідали промисловим. Для хімічного аналізу одержаних після екстрагування твердих і рідких фаз використовували такі методи: фотометричний (іони K^+ і Na^+) [2]; комплексонометричний (сумарний вміст Mg^{2+} і Ca^{2+} в присутності твердого індикатора хромогену чорного [3] і Ca^{2+} в присутності твердого індикатора калькону [4]); меркуриметричний (іон Cl^-) [5]; гравіметричний (іон SO_4^{2-}) [5].

Доцільність застосування підвищених температур у процесі пояснюється тим, що у виробничих умовах температура ГЛЗ, який виводиться у відвал, коливається в межах 70...80 °С. Додаткове охолодження залишку перед екстрагуванням і нагрівання одержаних холодних розчинів при їх подальшому випарюванні вимагали б додаткових енерговитрат.

Вплив температури на показники процесу екстрагування хлориду натрію з ГЛЗ досліджували за таких умов: тривалість процесу – 20 хв, вміст МЕА у вихідному розчиннику – 40 мас.%, масове співвідношення між ГЛЗ і розчинником 1:3, інтенсивність перемішування ($Re_{відц}$) – 1 3000. Одержані результати наведені в табл.1, з яких видно, що підвищення температури інтенсифікує екстрагування хлориду натрію, внаслідок цього його вміст в одержаному продукті різко зменшується, а витяг в рідку фазу відповідно зростає. Проте водночас дещо підвищується розчинність калійних солей, їх вміст в одержаному концентраті, як і вихід останнього, зменшуються. Подальше підвищення температури призводить до значного зменшення виходу продукту, при цьому склад одержаного продукту майже не змінюється.

Таблиця 1

Вплив температури на процес екстрагування галіту з ГЛЗ

Температура, °С	Вміст у продукті, мас.%					Витяг NaCl у розчин, %	Вихід продукту, %	
	K^+	Mg^{2+}	Na^+	Ca^{2+}	Cl^-		за K^+	за Mg^{2+}
20	9,43	8,75	4,91	2,59	9,89	91,8	42,9	40,2
30	9,31	9,09	2,94	2,96	8,63	95,7	37,2	36,6
40	9,23	9,29	1,64	3,04	5,46	97,7	35,8	36,5
50	8,69	9,86	1,57	3,39	4,79	98,0	30,3	34,7

Враховуючи, що продукт з допустимим вмістом хлорид-іону (близько 5 мас.%) одержується при температурі 40 °С, саме її слід вважати оптимальною.

Для вивчення впливу тривалості процесу на його показники було проведено серію експериментів за таких умов: температура – 20 °С, вміст МЕА у вихідному екстрагенті – 30 мас.%, масове співвідношення Т:Р = 1:3. Результати експериментів (табл.2) дають підстави стверджувати, що при тривалості процесу 20 хв вдається вилучити хлорид натрію до концентрації 4,39 мас.% в одержаному продукті. При цьому досягається 96 %-й витяг хлориду натрію в рідку фазу при достатньо високому виході продукту (60,95 % в розрахунку на K⁺). Подальше збільшення тривалості процесу, практично не змінюючи витягу галіту в рідку фазу, призводить лише до зменшення виходу кінцевого концентрату. Тому оптимальною тривалістю екстрагування можна вибрати 20 хв. Весь Ca²⁺, який містився у початковому ГЛЗ, як і очікували, залишається при цьому у твердій фазі.

Таблиця 2

Вплив тривалості процесу на показники екстрагування галіту з ГЛЗ

Тривалість процесу, хв	Вміст у продукті, мас.%					Витяг NaCl у розчин, %	Вихід продукту, %	
	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻		за K ⁺	за Mg ²⁺
5	10,25	8,20	3,75	1,93	5,99	91,6	62,8	50,8
10	10,43	8,23	3,20	1,96	5,15	92,9	62,7	50,0
20	10,63	8,38	1,87	2,06	4,39	96,1	60,95	48,5
30	10,88	8,55	1,89	2,12	4,69	96,1	60,5	48,1
60	10,97	8,82	1,87	2,44	3,82	96,7	53,0	43,1

Отже, на підставі виконаних експериментальних досліджень визначені оптимальні параметри екстрагування хлориду натрію з ГЛЗ водними розчинами хлориду моноетаноламонію, а саме: температура – 40 °С і тривалість процесу – 20 хв, які дають змогу одержати низькохлоридний лангбейнітовий концентрат. Одержані галітові розчини не містять іонів Ca²⁺ і можуть подаватися на подальше випарювання без небезпеки інкрустації теплообмінних трубок.

1. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. К., 1980. 2. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: Пер. с англ. М., 1979. С.398-399. 3. Шатино С.А., Шатино М.А. Аналитическая химия. М., 1971. С.277-280. 4. Таубе П.Р., Баранова А.Г. Практикум по химии воды. М., 1971. С.70-71. 5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. проф. Ю.Ю.Лурье. М., 1973. С.70-71.